

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

App. No. : 10/711,063  
Applicant : Shinsuke Fujiwara  
Filed : August 20, 2004  
Tech. Cntr./Art Unit : (To be assigned)  
Examiner : (To be assigned)  
  
Docket No. : 39.046  
Customer No. : 29453

Honorable Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

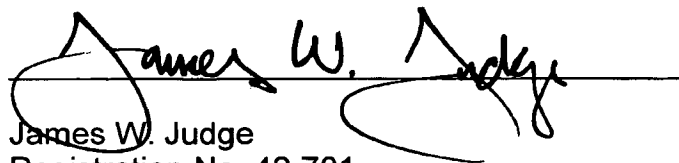
**Submission of Documents in Claiming Priority Right**  
**Under 35 U.S.C. § 1.119(b)**

Sir:

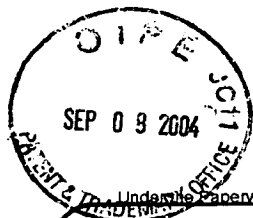
To complete the claim made for the benefit of an earlier foreign filing date on filing the application identified above, Applicant herewith submits a certified copy of **Japanese Patent Application No. 2003-303210, filed August 27, 2003.**

Respectfully submitted,

August 23, 2004

  
James W. Judge  
Registration No. 42,701

JUDGE PATENT FIRM  
Rivière Shukugawa 3<sup>rd</sup> Fl.  
3-1 Wakamatsu-cho  
Nishinomiya-shi, Hyogo 662-0035  
JAPAN  
Telephone: 305-938-7119  
Voicemail/Fax: 703-997-4565  
e-mail: [jj@judgepat.jp](mailto:jj@judgepat.jp)



IPW

PTO/SB/21 (08-03)

Approved for use through 07/31/2006. OMB 0651-0031

U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

<b>TRANSMITTAL FORM</b>  (to be used for all correspondence after initial filing)	Application Number	10/711,063	
	Filing Date	August 20, 2004	
	First Named Inventor	Shinsuke Fujiwara	
	Art Unit	(to be assigned)	
	Examiner Name	(to be assigned)	
Total Number of Pages in This Submission	23	Attorney Docket Number	39.046

ENCLOSURES (Check all that apply)		
<input type="checkbox"/> Fee Transmittal Form	<input type="checkbox"/> Drawing(s)	<input type="checkbox"/> After Allowance communication to Group
<input type="checkbox"/> Fee Attached	<input type="checkbox"/> Licensing-related Papers	<input type="checkbox"/> Appeal Communication to Board of Appeals and Interferences
<input type="checkbox"/> Amendment/Reply	<input type="checkbox"/> Petition	<input type="checkbox"/> Appeal Communication to Group (Appeal Notice, Brief, Reply Brief)
<input type="checkbox"/> After Final	<input type="checkbox"/> Petition to Convert to a Provisional Application	<input type="checkbox"/> Proprietary Information
<input type="checkbox"/> Affidavits/declaration(s)	<input type="checkbox"/> Power of Attorney, Revocation	<input type="checkbox"/> Status Letter
<input type="checkbox"/> Extension of Time Request	<input type="checkbox"/> Change of Correspondence Address	<input type="checkbox"/> Other Enclosure(s) (please identify below):
<input type="checkbox"/> Express Abandonment Request	<input type="checkbox"/> Terminal Disclaimer	
<input type="checkbox"/> Information Disclosure Statement	<input type="checkbox"/> Request for Refund	
<input checked="" type="checkbox"/> Certified Copy of Priority Document(s)	<input type="checkbox"/> CD, Number of CD(s) _____	
<input type="checkbox"/> Response to Missing Parts/ Incomplete Application	Remarks	
<input type="checkbox"/> Response to Missing Parts under 37 CFR 1.52 or 1.53		

SIGNATURE OF APPLICANT, ATTORNEY, OR AGENT	
Firm or Individual name	Judge Patent Firm
Signature	
Date	August 23, 2004

CERTIFICATE OF TRANSMISSION/MAILING			
I hereby certify that this correspondence is being facsimile transmitted to the USPTO or deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on the date shown below.			
Typed or printed name			
Signature		Date	

This collection of information is required by 37 CFR 1.5. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

BEST AVAILABLE COPY

App. No. 10/711,063

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   8 月 2 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 0 3 2 1 0  
Application Number:

ST. 10/C):            [ J P 2 0 0 3 - 3 0 3 2 1 0 ]

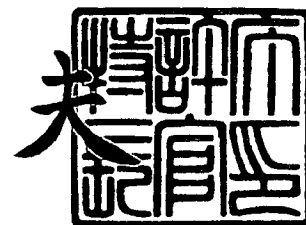
願            人            住 友 電 気 工 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年   4 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 1031383  
【提出日】 平成15年 8月27日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01L 33/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪  
                            製作所内  
    【氏名】 藤原 伸介  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002130  
    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号  
    【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100064746  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 深見 久郎  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100085132  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 森田 俊雄  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100083703  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 仲村 義平  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100096781  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 堀井 豊  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100098316  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 野田 久登  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100109162  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 酒井 將行  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 008693  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9908053

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

LED (発光ダイオード: Light Emitting Diode) と、  
付活剤 Cu、Ag および Au のうちの少なくとも 1 種を含み、前記 LED から出射される光によって励起されて、光を発する蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) とを備えた、白色発光素子。

## 【請求項 2】

前記蛍光体が  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.9$ ) であり、前記 LED から出射される波長 380 nm ~ 500 nm の範囲の光によって励起されて光を発する、請求項 1 に記載の白色発光素子。

## 【請求項 3】

前記蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) が、さらに補助付活剤 Cl、Br、I、Al、In および Ga のうちの少なくとも 1 種を含む、請求項 1 または 2 に記載の白色発光素子。

## 【請求項 4】

前記蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) が、塊状および粉末状のいずれかである、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の白色発光素子。

## 【請求項 5】

前記蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.5 \leq x \leq 0.9$ ) が付活剤 Au および Cu の少なくとも一方を含み、前記 LED から出射される波長 410 nm ~ 490 nm の範囲の光によって励起されて光を発する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の白色発光素子。

## 【請求項 6】

前記蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.4 \leq x \leq 0.5$ ) が付活剤 Ag を含み、前記 LED から出射される波長 410 nm ~ 490 nm の範囲の光によって励起されて光を発する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の白色発光素子。

## 【請求項 7】

前記蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) として、付活剤 Au および Cu の少なくとも一方を含む蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.7 \leq x \leq 0.9$ )、ならびに付活剤 Ag を含む蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.5 \leq x \leq 0.8$ ) の少なくとも一方を含み、前記波長 410 nm ~ 490 nm の範囲の光を出射する前記 LED と、さらに赤色光を出射する別の LED とを備える、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の白色発光素子。

## 【請求項 8】

前記蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) として、付活剤 Au および Cu の少なくとも一方を含む蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.7 \leq x \leq 0.9$ )、ならびに付活剤 Ag を含む蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.5 \leq x \leq 0.8$ ) の少なくとも一方を含み、さらに前記蛍光体よりも長波長の光を発する別の蛍光体をさらに備え、両方の蛍光体は前記 LED から出射される波長 410 nm ~ 490 nm の範囲の光によって励起されて光を発する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の白色発光素子。

## 【請求項 9】

前記蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) として、付活剤 Au および Cu の少なくとも一方を含む蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.7 \leq x \leq 0.9$ )、ならびに付活剤 Ag を含む蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.5 \leq x \leq 0.8$ ) の少なくとも一方を含み、さらに付活剤 Au および Cu の少なくとも一方を含む  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.4$ ) を別の蛍光体として備え、両方の蛍光体は前記 LED から出射される波長 410 nm ~ 490 nm の範囲の光によって励起されて光を発する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の白色発光素子。

## 【請求項 10】

前記蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) として、付活剤 Au および Cu の少なくとも一方を含む蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.4$ ) を備え、さらに緑色の光を発する別の蛍光体をさらに備え、両方の蛍光体は前記 LED から出射される波長 410 nm ~ 490 nm の範囲の光によって励起されて光を発する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の白

色発光素子。

【請求項 11】

前記蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) が塊状であり、前記 LED およびその白色発光素子に備えられた放熱部材のいずれかに、面を合わせるように取り付けられている、請求項 1～10 のいずれかに記載の白色発光素子。

【請求項 12】

前記 LED に InGa<sub>N</sub> 系 LED を用いた、請求項 1～11 のいずれかに記載の白色発光素子。

【請求項 13】

前記蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) が Zn 蒸気を含む雰囲気中で熱処理されたものである、請求項 1～12 のいずれかに記載の白色発光素子。

【請求項 14】

補助付活剤 Cl、Br、I、Al、In および Ga のうちの少なくとも 1 種を含む蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) を形成する工程と、

前記補助付活剤を含む蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) を、付活剤 Au、Cu および Ag の少なくとも 1 種の蒸気と、Zn の蒸気との混合蒸気中でその温度に加熱する処理を行なう工程とを備える、蛍光体の製造方法。

【請求項 15】

前記請求項 14 に記載の蛍光体の製造方法で製造された蛍光体。

【請求項 16】

前記請求項 14 に記載の蛍光体の製造方法で製造された蛍光体を含む、白色発光素子。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】白色発光素子、蛍光体およびその製造方法

## 【技術分野】

【0001】

本発明は白色発光素子、そこに用いられる蛍光体および蛍光体の製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

【0002】

図11は、従来の白色発光素子の例を示す図である（たとえば非特許文献1参照）。図11において、リードフレームのマウント部109に配置されたInGaAs系青色LED101のまわりを、YAG(Yttrium-Aluminium-Garnet)蛍光体を分散させた樹脂層106が包囲している。樹脂層106、ワイヤ（金線）105およびリードフレームを封止樹脂116が封止している。分離されたリードフレームのそれぞれからワイヤ105を通し、2つの電極107a、107bの間に電圧が印加され、青色LED101に電流が注入され、青色発光が生じる。この青色光の一部をYAG蛍光体の励起に用い、黄色光を発生させ、その黄色光と青色光とを合成することによって、白色を実現している。ここでYAG蛍光体としてはCe付活されたものを使用している。青色光として460nmの光を使用し、変換された黄色光の中心波長は570nm程度で、色温度7000K程度の白色発光素子を実現している。

【0003】

また、図12に示すように、ZnSe基板110を使用したZnCdSe形青色LED101の青色光の一部を、蛍光を発する不純物または欠陥を含むZnSe基板110によって黄色光に変換することによって白色を得る方法も提案されている（特許文献1参照）。この方法では485nmの青色光と、中心波長585nmの黄色光とを使用し、10,000K～2,500Kの任意の色温度の白色を実現している。また、この2方法の折衷的な方法として、InGaN系青色LEDの青色光の一部をZnSe蛍光体によって黄色光に変換して白色を得る方法も提案されている（特許文献2参照）。

【特許文献1】特開2000-150961号公報

【特許文献2】特開2000-261034号公報

【非特許文献1】光機能材料マニュアル（光機能材料マニュアル編集幹事会編、オプトロニクス社、1997年6月刊）

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上述した従来の白色発光素子における色の合成を色度図で見ると（図13）、ZnSe系白色発光素子では、白色光の軌跡と、LEDの青色光と基板発光を結んだ直線がほぼ一致している。このため、青色光と黄色光の割合を変えるだけで任意の色温度の白色を得ることができる。しかしながら、ZnSe系LEDは劣化しやすいことから、寿命が短いことが欠点である。

【0005】

一方、InGaN系白色発光素子では、図13からわかるように、青色光と黄色光とを結んだ直線が白色の軌跡に対して、傾斜を有している。このため、任意の色温度の白色を合成することができず、5,000K付近より低い色温度の白色を合成することは難しい。一般に、白色電球の色温度は3,500K近辺の低い色温度であることから、InGaN系白色発光素子は、白色電球と同じ色温度の白色を実現することはできず、白色電球と異なった色温度の白色しか実現できない。このため、その優れた特性（寿命、効率）を有しているにもかかわらず、InGaN系白色発光素子による白色電球の代替は十分に進んでいない。

【0006】

InGaN系青色LEDの青色光の一部を、たとえばZnSe蛍光体によって黄色光に

変換して白色を得る方法の場合、発光波長 485 nm 近辺の青色 LED を使用すれば、上記の問題は解決される。しかし、後で詳しく示すように、ZnSe は蛍光体として、変換効率は高くなく、また温度特性がよくない。このため、ZnSe を蛍光体に用いたのでは、優れた白色光源は実現することはできない。

【0007】

上記の白色 LED はいずれも青色光と、黄色または黄緑色光とを混ぜ合わせて白色を合成する。しかし、この場合、緑色光や赤色光が不足するのでカラー液晶のバックライトや照明用光源としては優れた光源とはいえない。そのため、赤 (Red) - 緑 (Green) - 青 (Blue) の 3 原色を混合した白色 LED を目標に、現在、紫外光を発光する LED を使用し、3 種類の蛍光を混合する方法の開発が盛んに進められている。しかし、紫外光 LED の発光効率は青色光 LED の効率より低いため、その結果として白色の発光効率が低くなってしまふという障害がある。

【0008】

本発明は、温度特性に優れ、発光効率の高い蛍光体を用いることにより、発光効率および温度安定性に優れ、任意の色温度の白色光を発することができる白色発光素子、その蛍光体および蛍光体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の白色発光素子は、LED と、付活剤 Cu、Ag および Au のうちの少なくとも 1 種を含み、LED から出射される光によって励起されて、光を発する蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) とを備える。

【0010】

この構成により、温度特性が安定し、発光効率の高い蛍光体を用いて白色発光素子を構成できるので、長時間の使用により色合いが変化することのない、高効率の白色発光素子を得ることができる。

【0011】

上記の蛍光体が  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.9$ ) であり、LED から出射される波長 380 nm ~ 500 nm の範囲の光によって励起されて光を発するようにしてもよい。

【0012】

この構成により、青色系 LED と、それより波長の長い蛍光を発する蛍光体とを組み合わせることにより安定した色合いの白色発光素子を得ることができる。

【0013】

上記の蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) が、さらに補助付活剤 Cl、Br、I、Al、In および Ga のうちの少なくとも 1 種を含んでもよい。

【0014】

補助付活剤を用いることにより、さらに発光効率を高めることができる。

【0015】

上記の蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) が、塊状および粉末状のいずれかとしてもよい。

【0016】

蛍光体の使用法として、粉末を樹脂に含ませる使用法はよく知られているが、塊状の場合には、蛍光体内で発生した熱を外部に放出しやすいので温度上昇を抑えることができる。

【0017】

上記の蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.5 \leq x \leq 0.9$ ) が付活剤 Au および Cu の少なくとも一方を含み、LED から出射される波長 410 nm ~ 490 nm の範囲の光によって励起されて光を発するようにしてもよい。

【0018】

上記の構成により、付活剤に Au および Cu の少なくとも一方を使用したとき、効率か

ら見て白色発光素子を構成する最適の2つの発光体の組み合わせを得ることができる。

【0019】

上記の蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.4 \leq x \leq 0.5$ ) が付活剤 Ag を含み、LED から出射される波長 410 nm ~ 490 nm の範囲の光によって励起されて光を発してもよい。

【0020】

この構成により、付活剤に Ag を用いたときの効率から見て白色発光素子を構成する最適の組み合わせを形成することができる。

【0021】

上記の蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) として、付活剤 Au および Cu の少なくとも一方を含む蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.7 \leq x \leq 0.9$ )、ならびに付活剤 Ag を含む蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.5 \leq x \leq 0.8$ ) の少なくとも一方を含み、波長 410 nm ~ 490 nm の範囲の光を出射する LED と、さらに赤色光を出射する別の LED とを備えてもよい。

【0022】

この構成により、緑色 (G) を上記のいずれかの蛍光体で分担し、青色 LED と赤色 LED とで、RGB の白色発光素子を構成することができる。このため赤色光も含めて、すべての用途に対して問題ない白色光を提供することができる。

【0023】

また、上記の蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) として、付活剤 Au および Cu の少なくとも一方を含む蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.7 \leq x \leq 0.9$ )、ならびに付活剤 Ag を含む蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.5 \leq x \leq 0.8$ ) の少なくとも一方を含み、さらに上記の蛍光体よりも長波長の光を発する別の蛍光体をさらに備え、両方の蛍光体は LED から出射される波長 410 nm ~ 490 nm の範囲の光によって励起されて光を発するようにしてもよい。

【0024】

この構成により、緑色光 (G) と、赤色光 (R) とを2種類の蛍光体で分担して、青色 LED からの青色光 (B) と合わせて、液晶のバックライトなどすべての用途に用いることができる白色光を生成することができる。

【0025】

また、上記蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) として、付活剤 Au および Cu の少なくとも一方を含む蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.7 \leq x \leq 0.9$ )、ならびに付活剤 Ag を含む蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.5 \leq x \leq 0.8$ ) の少なくとも一方を含み、さらに付活剤 Au および Cu の少なくとも一方を含む  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.4$ ) を別の蛍光体として備え、両方の蛍光体は LED から出射される波長 410 nm ~ 490 nm の範囲の光によって励起されて光を発するようにしてもよい。

【0026】

この構成により、ZnSSe 系蛍光体により、赤色光と、緑色光とを分担し、青色系 LED の青色光と合わせて、いかなる用途にも適用できる RGB 型白色発光素子を形成することができる。

【0027】

また、上記の蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) として、付活剤 Au および Cu の少なくとも一方を含む蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.4$ ) を備え、さらに緑色の光を発する別の蛍光体をさらに備え、両方の蛍光体は LED から出射される波長 410 nm ~ 490 nm の範囲の光によって励起されて光を発するようにしてもよい。

【0028】

上記の構成により、赤色光を蛍光体  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.4$ ) によって分担し、緑色光を他の適切な蛍光体に分担させて、青色系 LED の青色光と合わせて、RGB 白色発光素子を形成することができる。

【0029】

上記の蛍光体  $ZnSxSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) が塊状であり、LED およびその白色発光素子に備えられた放熱部材のいずれかに、面を合わせるように取り付けられてもよい。

【0030】

塊状蛍光体は蛍光体内部で生じた熱を表面に伝達しやすい。さらに上記のように、放熱部材または LED に面を合わせるように取り付けることにより熱を逃がすことが容易となる。

【0031】

上記の LED に InGa<sub>N</sub> 系 LED を用いてもよい。この構成により、安価で安定した青色系 LED を得て、信頼性の高い白色発光素子を得ることができる。

【0032】

上記の蛍光体  $ZnSxSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) が Zn 蒸気を含む雰囲気中で熱処理されたものであってもよい。

【0033】

このような方法により蛍光効率の高い蛍光体を得ることができる。

【0034】

本発明の蛍光体の製造方法は、補助付活剤 Cl、Br、I、Al、In および Ga のうちの少なくとも 1 種を含む蛍光体  $ZnSxSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) を形成する工程と、補助付活剤を含む蛍光体  $ZnSxSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) を、付活剤 Au、Cu および Ag の少なくとも 1 種の蒸気と、Zn の蒸気との混合蒸気中でその温度に加熱する処理を行なう工程とを備える。

【0035】

この製造方法により、発光効率の高い、付活剤と補助付活剤とを含む蛍光体  $ZnSxSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) を得ることができる。

【発明の効果】

【0036】

本発明の白色発光素子、蛍光体等を用いることにより、任意の色温度の白色光を、効率よく、かつ温度変化に対して色合いを変化させることなく安定に得ることが可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

次に、図面を用いて本発明の実施の形態について説明する。

【0038】

(本発明の基本概念)

蛍光体を開発する上で重要な特性は、励起-発光特性と、発光効率である。励起-発光特性に関してであるが、近年大きな進展を見せた青色 LED を励起光源として使用する場、青色光で効率よく励起され、青の補色である黄色の蛍光を示すことが必要である。RGB 型の白色 LED を作製するのであれば、青色光で赤色と緑色の蛍光を示すことが必要である。蛍光体の発光効率は、蛍光強度の温度依存性によって評価することができる。一般に低温では蛍光体は高い発光効率を持つが、温度が上昇すると、発光効率が低下する。ただし、どの程度まで温度を上昇させると効率が低下するかは、蛍光体の種類によって異なる。したがって、低温から蛍光体が使用される温度領域まで、発光効率が変化しなければ温度特性がよく、発光効率が高い蛍光体である。

【0039】

これらの観点から、従来の蛍光体を評価すると YAG 系は発光波長が黄緑領域に限られていることから、励起-発光特性が不十分であるといえる。ZnSe 蛍光体は、任意の色温度の白色を合成する上で便利な発光を示すが、励起光の波長が 485 nm 近辺に制限され、この波長領域では InGa<sub>N</sub> 系の LED は発光効率がやや低くなってしまう。このため必ずしも最適な波長組合せではない。また、ZnSe 蛍光体の温度特性を測定したところ、図 1 に示すように、ZnSe 蛍光体の温度特性は必ずしも優れたものではない。室温近辺の温度で既に顕著な温度消光を示しており、効率が高くないばかりではなく、LED の

温度の変化によって、青色と黄色光の比率が変化して白色の色合い（色温度等）が変化してしまう。

#### 【0040】

そこで、ZnS 蛍光体に着目した。ZnSe と ZnS は、Se と S とを置換しただけであり、類似の蛍光体である。ZnS は ZnSe より禁制帯幅が広い関係で、ZnS 蛍光剤を提起するためには、紫から紫外の励起光を必要とする。そのため、青色光励起型の白色 LED には使用できない。しかしながら、ZnS 蛍光体は優れた温度特性を有するので、TV のブラウン管のような電子線励起用の蛍光体として広く使われている。そこで、図 2 に示すように、ZnSe 蛍光体と ZnS 蛍光体の優れた特徴を合わせ持つ蛍光体が ZnSe と ZnS の固溶体である  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) で実現できるのではないかと着想した。

#### 【0041】

なお、ZnSe 蛍光体、ZnS 蛍光体とのみ呼んできたが、ZnSe や ZnS が蛍光体として作用するためには、付活剤と補助付活剤とを母材（ここでは ZnSe や ZnS）中に分散させる必要がある。ZnS 蛍光剤の付活剤としては、Ag、Cu、Au の 1a 族元素が知られている。また補助付活剤としては、F、Cl、Br、I の 7b 族元素や、Al、In、Ga の 3b 族元素が知られている。補助付活剤に関しては、どの元素を使用しても発光特性はあまり変化はない。

#### 【0042】

付活剤に関しては Ag を使用すると蛍光波長が短くなり Cu や Au を使用すると長くなることが知られている。Cu と Au では大きな違いはない。そこで、種々の S 組成 (x) の  $ZnS_xSe_{1-x}$  に付活剤と補助付活剤を導入して蛍光体を作製し、それらの励起-発光特性と温度特性を調べ、白色 LED 作製に利用できるかどうかを調べた。

#### 【0043】

（蛍光体の選定）

ヨウ素輸送法によってヨウ素が混入した  $ZnSSe$  を構成した。この  $ZnSSe$  に Cu または Ag を Zn 雰囲気中で拡散させ  $ZnSSe$  蛍光体を作製した。その結果を次に示す。

#### 【0044】

図 3 に、Cu と I を導入した  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $x = 0, 0.25, 0.4, 0.6, 0.8$ ) の発光波長分布を、また図 4 に Ag と I を導入した  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$ ) の発光波長分布を、それぞれ示す。この測定では波長 325 nm の He-Cd レーザを励起光として使用した。いずれも S 組成 x の増加に伴って蛍光波長が短波長化している。また付活剤については、Ag を使用した方が Cu を使用した  $ZnSSe$  蛍光体より蛍光波長は短いことがわかる。

#### 【0045】

図 3 と図 4 の波長分布から、色度を算出して、図 5 の色度図上にプロットした。図 5 からわかるように、これらの色度座標は、380~500 nm の紫~青緑色の補色になるので、これらの蛍光と 380~500 nm の光を混合すると白色を得ることができる。問題は、 $ZnSSe$  蛍光体が、上記の可視光で励起されるかどうかである。そこで、 $ZnSSe$  蛍光体の励起スペクトル（励起波長を変えながら蛍光強度の変化）を測定し、励起のピーク波長を調べた。ここで、測定には、厚み 1 mm の  $ZnSSe$  蛍光剤を使用した。

#### 【0046】

図 6 に、Cu と I を導入した  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $x = 0, 0.25, 0.4, 0.6, 0.8$ ) の励起スペクトルのピーク波長と、Ag と I を導入した  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$ ) の励起スペクトルのピーク波長を示す。いずれも S 組成を大きくすると励起スペクトルのピークは短波長化している。S 組成が 1 すなわち ZnS の測定は行っていないが、図 6 のデータを外装すると、S 組成が 0.9 程度までが、紫外光でなく可視光で励起できると推定される。

#### 【0047】

次に蛍光強度の温度依存性を測定した。結果を図7および図8にまとめる。図7および図8によれば、S組成 $x$ を0.2程度以上にすればS組成がゼロ( $ZnSe$ )の場合と比べ温度特性が大幅に改善することがわかる。

#### 【0048】

上記の、380～500nmの紫～青緑色の励起光によって蛍光体を照射し、蛍光と励起光とを混ぜ合わせれば、白色やその周辺の間色(ピンク、薄緑、青白等)を合成できる。しかし、産業的に最も重要な白色を得るためには、励起光と蛍光体との組合せはもう少し絞ることができる。

#### 【0049】

(s1) まずCuやAuを付活剤として使用した場合を考えてみる。この場合、S組成 $x$ が低いと温度特性が低下し、さらに長波長の励起光を必要とする。InGaN系のLEDでは400～450nm近辺の波長で最も効率が高くなるので、長波長の励起光の使用は好ましくない。 $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.5 \leq x \leq 0.9$ )を蛍光体として使用し、波長410～490nmの発光波長のLEDを励起光として使用することが好ましい。

#### 【0050】

(s2) 次に、Agを付活剤として使用する場合、同様に考えると、 $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.4 \leq x \leq 0.5$ )を蛍光体として使用し、波長410～460nmの発光波長のLEDを励起光としての使用することが好ましい。

#### 【0051】

上記の蛍光体は、RGB型の白色LED用の緑色蛍光体や赤色蛍光体としても使用できる。

#### 【0052】

(G) 緑色蛍光体としては、付活剤としてAuまたはCuを使用した場合、 $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.7 \leq x \leq 0.9$ )を使用すればよい。また付活剤として、Agを使用する場合 $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0.5 \leq x \leq 0.8$ )を使用すればよい。RGB型の白色を構成する際、赤色蛍光体と緑色蛍光体の両方に $ZnSSe$ 蛍光体を使用してもよいし、いずれか片方を他の蛍光体を使用してもかまわない。

#### 【0053】

(R) また、赤色光に関しては、高効率の赤色LEDが実現されているので、赤色蛍光体の代わりに赤色LEDを使用してもよい。ただしこの場合、青色LEDと赤色LEDの劣化速度の違いから、白色の色合いが経時変化してしまう問題がある。やはり、励起光源としての青色LEDより、劣化の遅い蛍光体を組合せた方が好ましいと考えられる。

#### 【0054】

なお、上記の蛍光体はZn雰囲気中で付活剤を拡散させたが、たとえばSe雰囲気中で拡散させてもかまわない。しかしながら、Se雰囲気中で拡散させたものは経験的に蛍光効率が低くなる可能性がある。

#### 【0055】

$ZnSSe$ 蛍光体の特徴として、原料が廉価であることと、粉末ではなく塊状蛍光体を容易に合成できることを挙げることができる。通常、蛍光体は粉末状にして、ガラス基板上に塗布したり、樹脂に分散させて使用することが行われてきた。しかし、 $ZnSSe$ 蛍光体であれば、粉末にすることなく塊状の蛍光体を使用してもコスト上問題がない。塊状の蛍光体を使用したときのメリットであるが、樹脂に分散させたときと比べ、塊状蛍光体は、蛍光体内で発生した熱を外部に放出しやすいので、蛍光体の温度が上昇しにくい。そのため、結果として白色LEDの寿命が長くなり、または高出力の白色LEDを実現することができる。

#### 【0056】

(白色発光素子の構成)

図9は、本発明の実施の形態1における白色発光素子の構成を示す図である。青色系LED1はリードフレームのマウント部9に面同士合わせるように取り付けられる。外部電極7a、7bからワイヤ5を通して青色系LED1のチップ電極(図示せず)に電氣的導

通がはかられる。青色系LEDの周囲にはアルミ製の放熱部材11が配置される。青色系LED1を覆うように拡散剤を分散させた透明樹脂6が配置され、その透明樹脂6の上に蛍光板3が配置される。

#### 【0057】

蛍光体3は、 $ZnS_xSe_{1-x}$ のS組成xと、付活剤とを設定され、所定の白色光の色温度になるように調整されている。この蛍光体 $ZnS_xSe_{1-x}$ における組成と、付活剤とを調整して所定の白色の色温度を達成するのが本発明の重要な要素である。また、上記調整における比重は小さく、調整の幅も限定されるが、青色系LEDの発光波長も調整の対象になる場合がある。

#### 【0058】

外部電極7a, 7bから電流を注入された青色系LED1は青色系の光を発光し、蛍光体3を照射する。青色LED1から出射された光は、上記の蛍光板3を照射し、蛍光発光体は励起されて蛍光を発光する。青色LED1から出射された光は、蛍光板を照射するが、すべてが励起に用いられるわけではなく、励起に寄与することなく、そのまま蛍光板3を通過する。このため、所定波長の蛍光と、青色系LEDから発光する青色系光とが合成され、所定の色温度の白色光を生成する。

#### 【0059】

図10は、本発明の実施の形態2における白色発光素子を示す図である。図9に示す白色発光素子と相違する点は、第1蛍光体3と、第2蛍光体13との2つの蛍光体を配置した点にある。第1蛍光体3は緑色蛍光体であり、たとえば $ZnSSe$ 蛍光板( $ZnS$ 組成0.6)によって形成される。また、第2蛍光体13は赤色蛍光体であり、たとえば $ZnSSe$ 結晶( $ZnS$ 組成0.25)によって形成される。青色系LED1と上記の赤色蛍光体13と、緑色蛍光体3とによってRGB型白色発光素子を構成することができる。

#### 【実施例】

#### 【0060】

##### (実施例1)

図9に示す白色発光素子を作製した。まず、ヨウ素輸送法によって $ZnSSe$ 結晶を成長させた後、 $Zn$ 蒸気および $Cu$ 蒸気の混合雰囲気中1000℃で熱処理を施し、所定の組成の $ZnS_{0.6}Se_{0.4}$ 結晶( $ZnS$ 組成0.6)を作製した。この蛍光体は、色度図上で波長570nm付近の $ZnS$ 組成0.6の四角菱マークに対応する、黄色光を発する蛍光体である。この $ZnS_{0.6}Se_{0.4}$ 結晶から厚み250ミクロンの $ZnSSe$ 板を切り出した。この $ZnSSe$ 板の両面をミラー研磨して厚み200 $\mu m$ にし、3mm角にスライスして、 $ZnS_{0.6}Se_{0.4}$ 蛍光板を作製した。

#### 【0061】

また、 $InGaN$ 活性層を持つ発光波長450nmの青色LEDチップを準備した。このLEDチップを、図9に示すように、 $Ag$ ペーストを使用してAl製のチップダイ(リードフレムマウント部)9にボンディングした。さらに、 $Au$ 線でLEDチップの電極とチップダイの電極とをワイヤボンディングした。その後、透明樹脂6で覆い、LEDの上方に上記の $ZnSSe$ 蛍光板3を配置して、白色発光素子を作製した。この白色発光素子に通電して発光させることによって、LEDから発する青色光と、その青色光によって励起されて発する黄色の蛍光とにより、色温度5000Kの白色発光を得ることができた。

#### 【0062】

##### (実施例2)

図10に示す白色発光素子を作製した。まず、ヨウ素輸送法によって成長させた後、 $Zn$ 蒸気と、 $Ag$ 蒸気との混合雰囲気中1000℃で熱処理を施した $ZnS_{0.6}Se_{0.4}$ 結晶( $ZnS$ 組成0.6)から厚み250ミクロンの $ZnSSe$ 板を切出した。この蛍光体は、色度図上で $ZnS$ 組成0.6の黒丸マークに対応する、緑色光を発する蛍光体である。この $ZnSSe$ 板の両面をミラー研磨して厚み200ミクロンにし、3mm角にスライスして、 $ZnSSe$ 蛍光板(緑色蛍光体:第1蛍光体)を作製した。

#### 【0063】

またヨウ素輸送法によって成長させた後、Zn蒸気と、Cu蒸気との混合雰囲気中1000℃で熱処理を施した $ZnS_{0.25}Se_{0.75}$ 結晶( $ZnS$ 組成0.25)から厚み250ミクロン～400ミクロン角の $ZnS_{0.25}Se_{0.75}$ 蛍光板(赤色蛍光体:第2蛍光体)を作製した。この蛍光体は、色度図上で $ZnS$ 組成0.25の四角菱マークに対応する、赤色光を発する蛍光体である。

#### 【0064】

またInGa<sub>N</sub>活性層を持つ発光波長450nmの青色LEDチップを準備した。このLEDチップを、図10に示すように、Agペーストを使用してAl製のチップダイ(リードフレームのマウント部)にボンディングし、さらにAu線でLEDチップの電極とチップダイの電極をワイヤボンディングした。また、第2蛍光体もチップダイにボンディングした。その後、拡散剤を分散させた透明樹脂6で覆った後、LEDの上方に第1蛍光体3として $ZnSSe$ 蛍光板を配置して、RGB型の白色発光素子を作製した。この白色発光素子に通電して発光させることによって、色温度5000Kの白色発光を得ることができた。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0065】

本発明の白色発光素子、蛍光体等を用いることにより、任意の色温度の白色光を、効率よく、かつ温度変化に対して色合いを変化させることなく安定に得ることができるので、色合いが重視される多くの商業用途や工業用途に広範に利用されることが期待される。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0066】

【図1】本発明の実施の形態において $ZnSe$ 蛍光体の温度依存性が大きいことを示す図である。

【図2】本発明の実施の形態における蛍光体 $ZnS_xSe_{1-x}$ の開発の基本的考え方を示す図である。

【図3】付活剤Cuを用いた $ZnSSe$ の蛍光スペクトルを示す図である。

【図4】付活剤Agを用いた $ZnSSe$ の蛍光スペクトルを示す図である。

【図5】付活剤CuまたはAgを用いた $ZnSSe$ のピーク波長をプロットした色度図である。

【図6】付活剤CuまたはAgを用いた $ZnSSe$ のピーク波長のS組成依存性を示す図である。

【図7】付活剤Cuを用いた $ZnSSe$ の蛍光強度の温度依存性を示す図である。

【図8】付活剤Agを用いた $ZnSSe$ の蛍光強度の温度依存性を示す図である。

【図9】本発明の実施例1の白色発光素子の構成を示す図である。

【図10】本発明の実施例2の白色発光素子の構成を示す図である。

【図11】従来の白色発光素子の構成を示す図である。

【図12】従来のほかの白色発光素子の構成を示す図である。

【図13】従来の白色発光素子をプロットした色度図である。

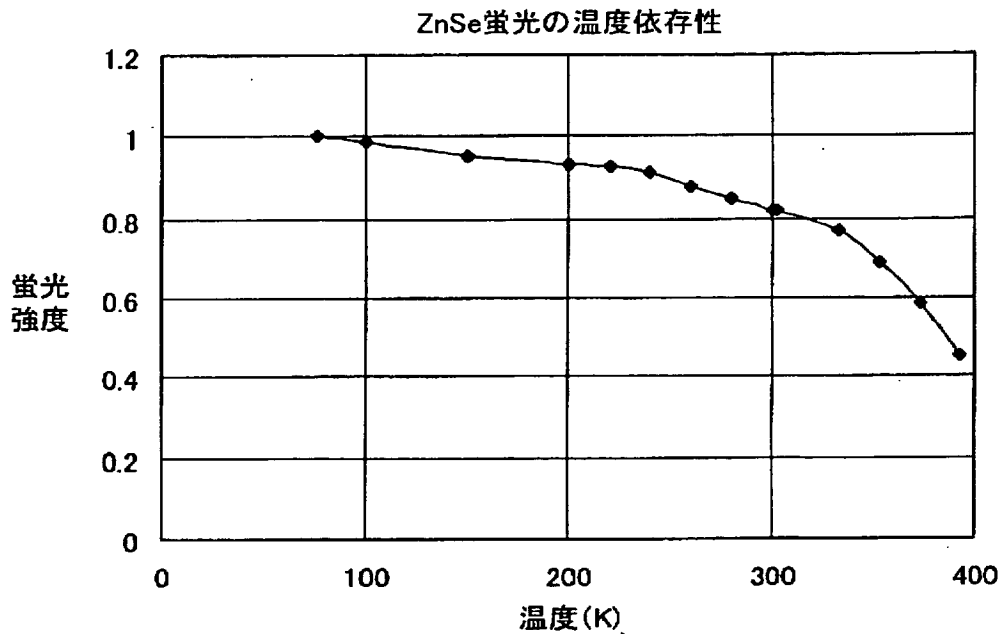
#### 【符号の説明】

#### 【0067】

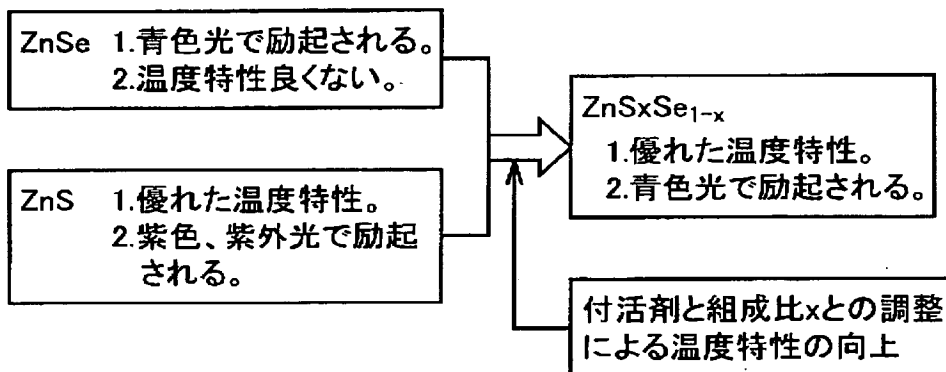
1 青色系LED、3 蛍光体(第1蛍光体)、5 ワイヤ(金線)、6 拡散剤を分散させた透明樹脂、7a, 7b 電極、9 リードフレームマウント部(チップ台)、11 放熱部材、13 蛍光体(第2蛍光体)。

【書類名】 図面

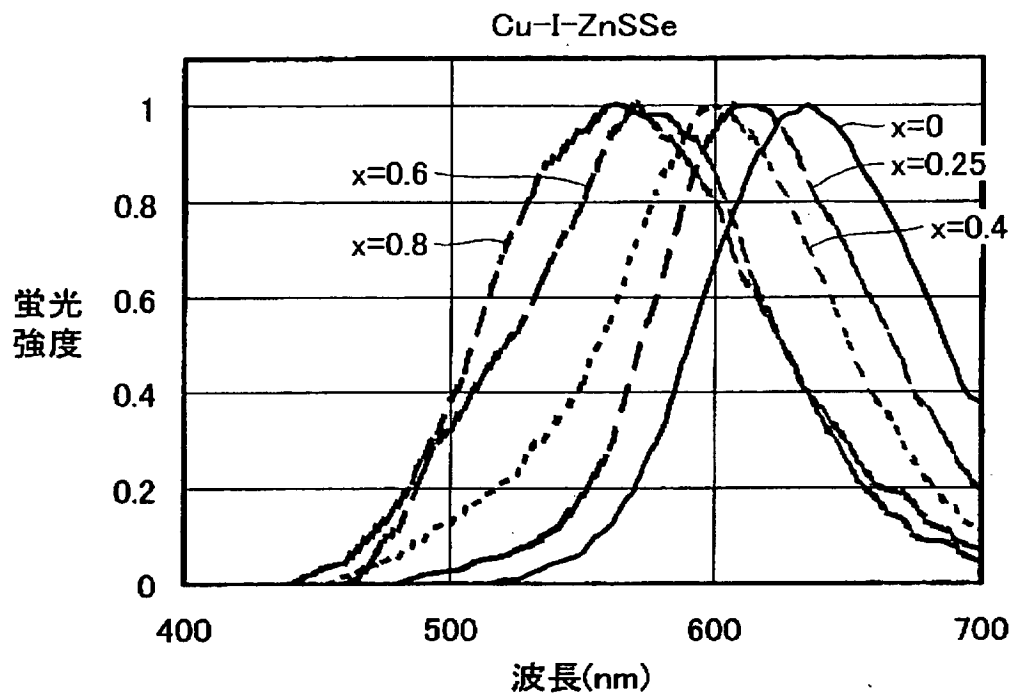
【図 1】



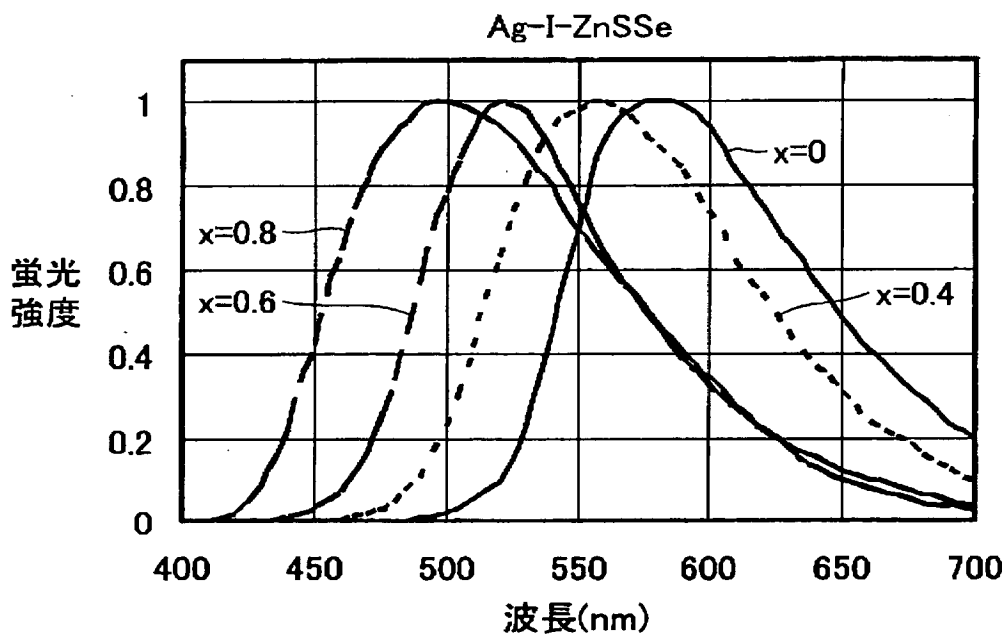
【図 2】



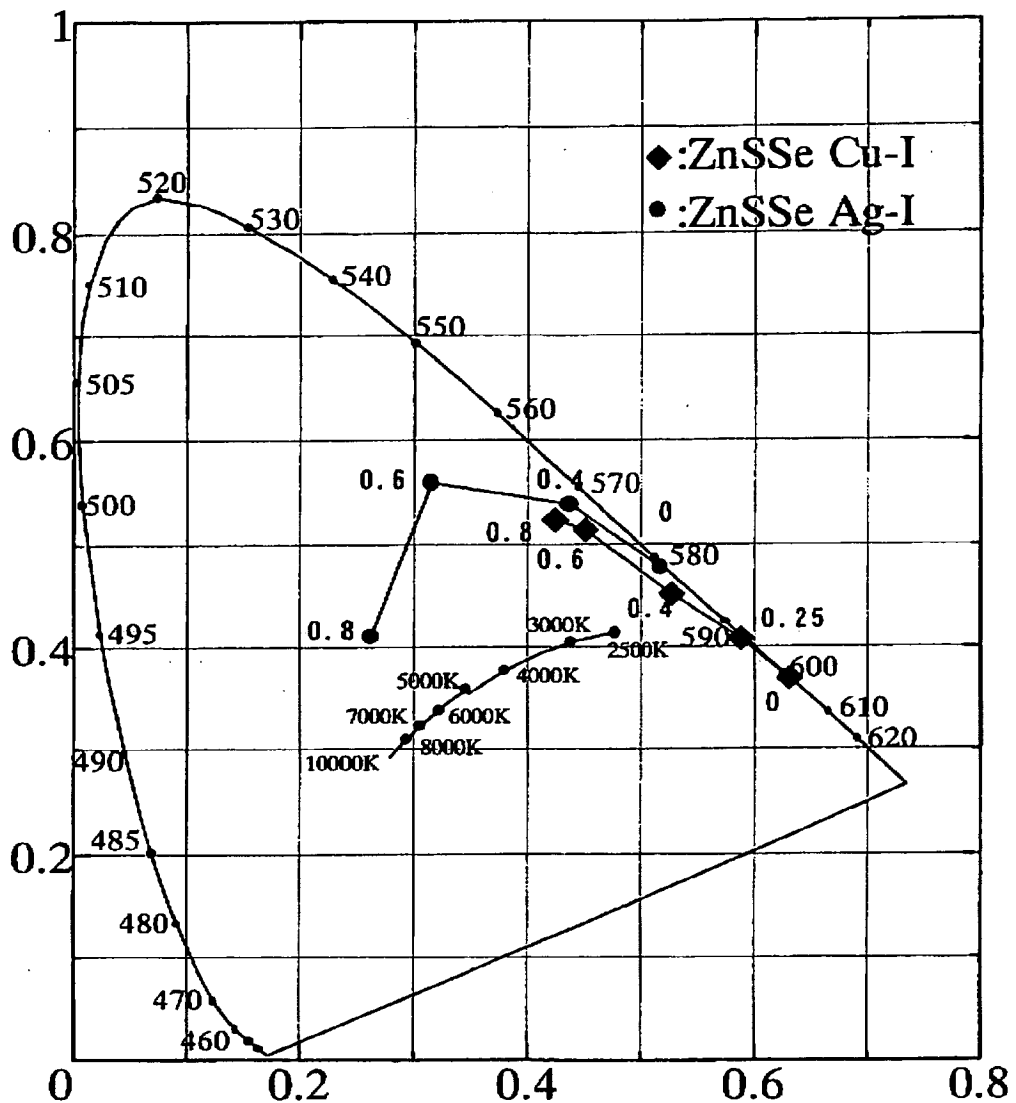
【図 3】



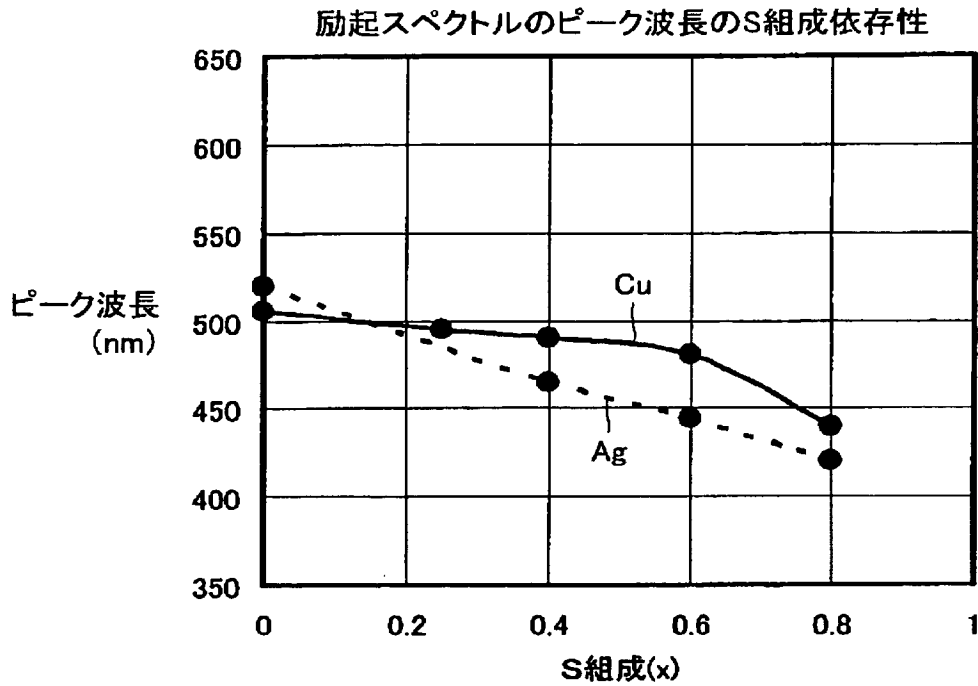
【図 4】



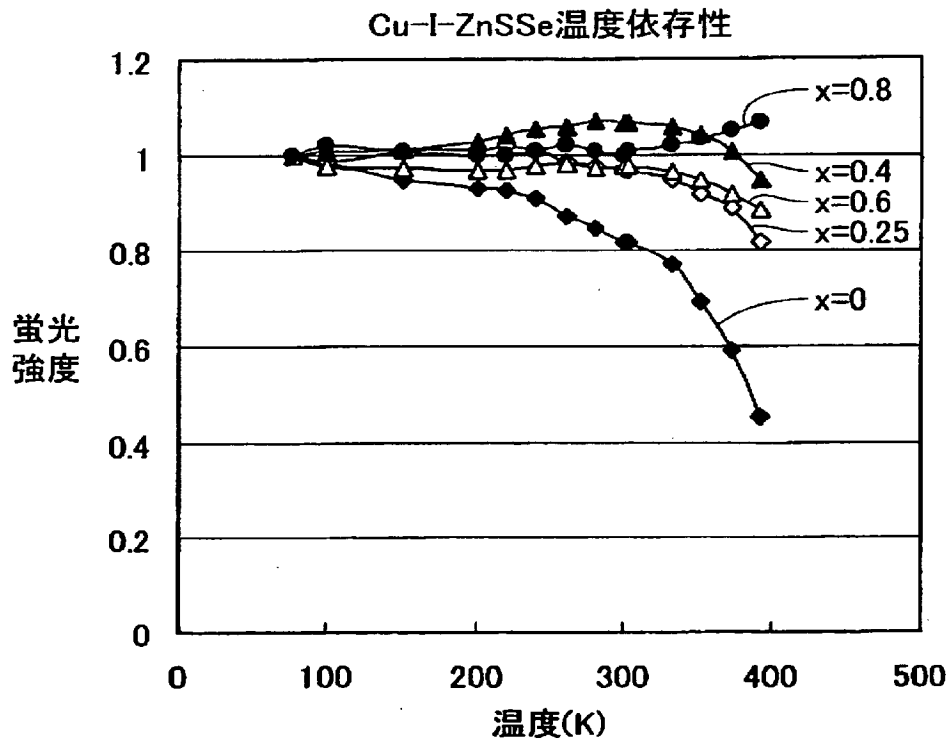
【図 5】



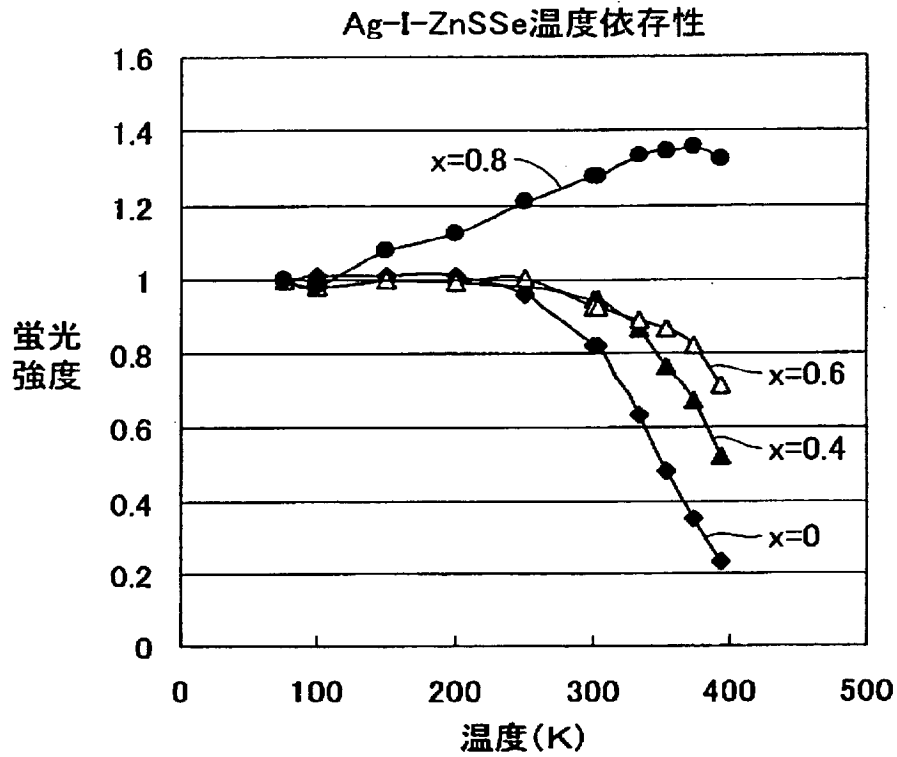
【図 6】



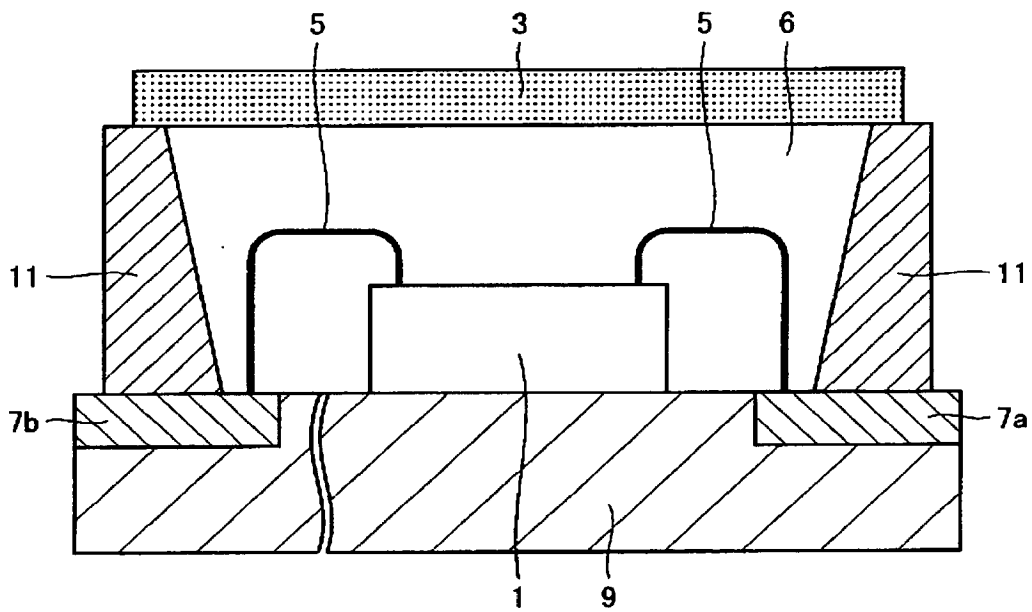
【図 7】



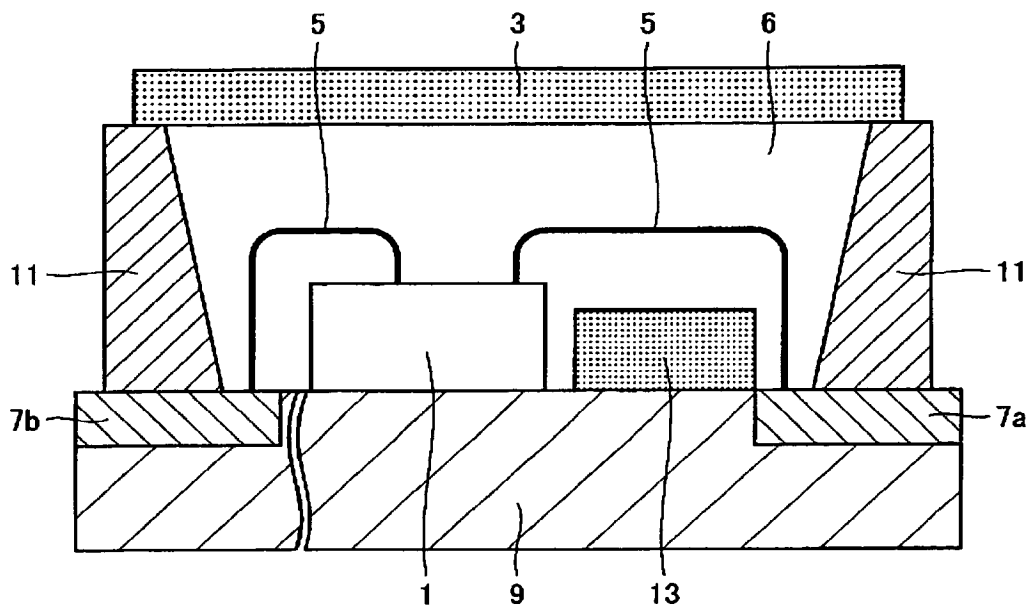
【図 8】



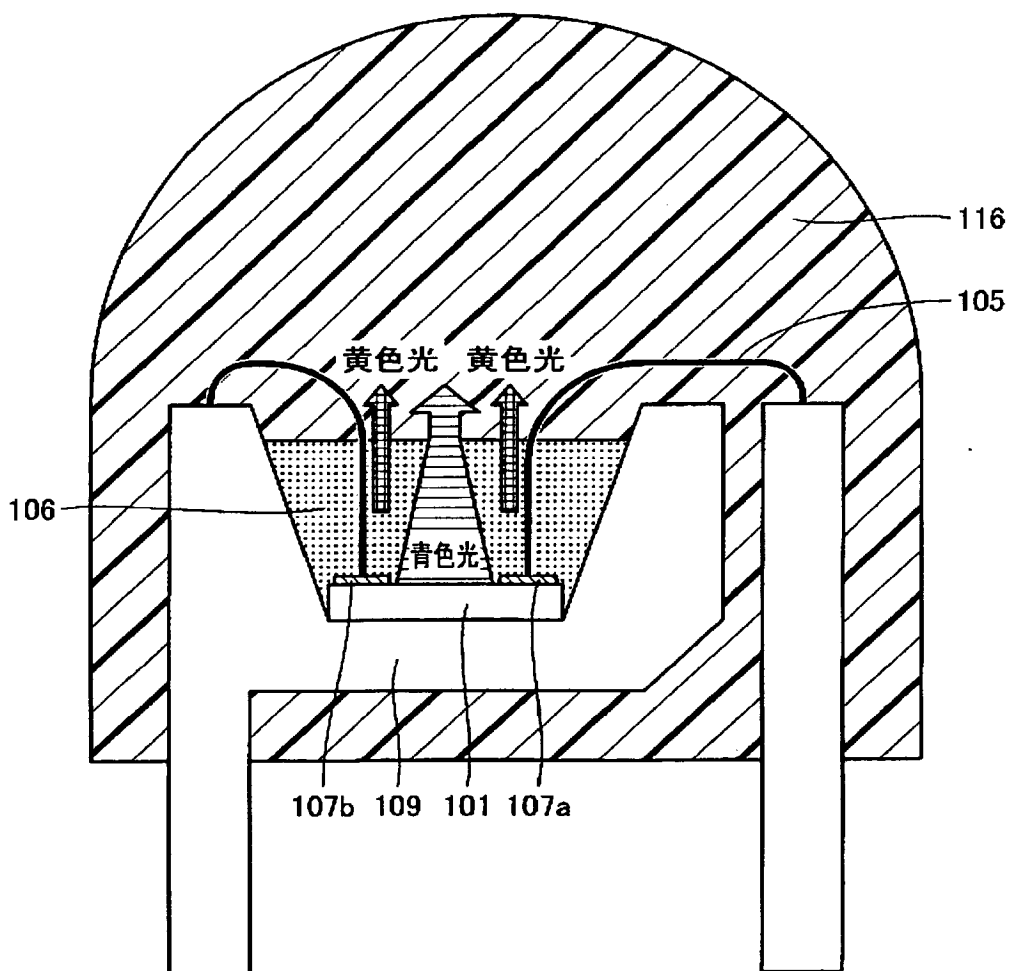
【図 9】



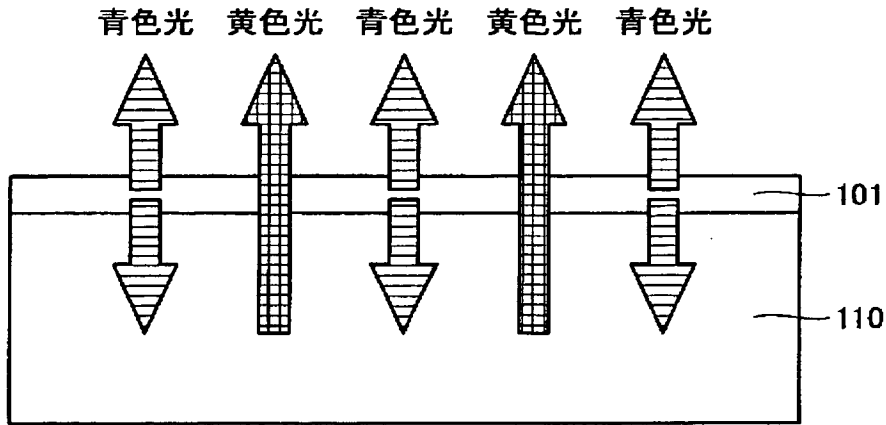
【図10】



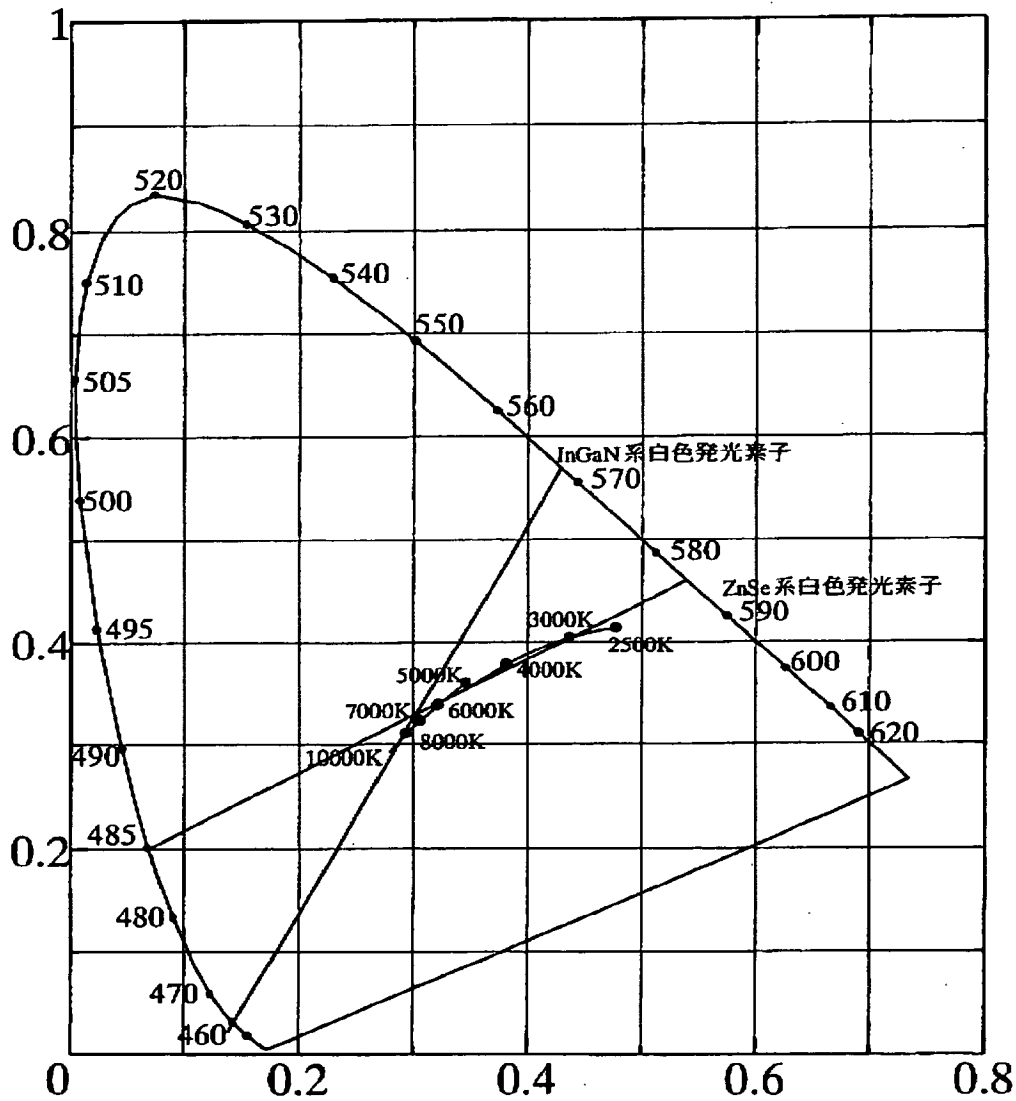
【図11】



【図 1 2】



【図 1 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 温度特性に優れ、発光効率の高い蛍光体を用いることにより、発光効率および温度安定性に優れ、任意の色温度の白色光を放出することができる白色発光素子、その蛍光体および蛍光体の製造方法を提供する。

【解決手段】 LED1と、付活剤Cu、AgおよびAuのうちの少なくとも1種を含み、LEDから出射される光によって励起されて、光を発する蛍光体 $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) 3とを備える。

【選択図】 図5

特願 2 0 0 3 - 3 0 3 2 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 1 3 0 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 9 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中心区北浜四丁目 5 番 3 3 号
氏 名	住友電気工業株式会社